



TITLE:

2.2 実験廃液処理報告 : 2.2.2 無機廃液処理

AUTHOR(S):

真島, 敏行; 中村, 智恵; 本田, 由治; 矢野, 順也

CITATION:

真島, 敏行 ...[et al]. 2.2 実験廃液処理報告 : 2.2.2 無機廃液処理. 環境保全
2017, 31: 40-49

ISSUE DATE:

2017-03-01

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/219211>

RIGHT:

2.2.2 無機廃液処理

(1) 無機廃液処理装置（KMS）利用状況

a. 無機廃液の処理実績

無機廃液に関する 1980 年度から 2015 年度までの年度別処理量及び 2015 年度の部局別処理実績をそれぞれ図 1、表 1 に示す。図 1 のグラフにおいて、2005 年度の処理量が他年度に比較して極端に少ないのは、建物改修工事の影響である。さらに、2009 年度は京都大学無機廃液処理装置（KMS）の一部改修工事があり、その期間処理ができなかったため例年より少ない。ここ数年は、6000L～7000L で推移している。また、全学の廃液排出部局を、関連部局、小部局、遠隔地部局などを考慮して分類した 11 の地区(2008 年度から 1 地区追加)の単位で処理の計画が立てられており、表 1 に示されているように各地区の中には複数部局を含むものもある。各部局に割り当てられる処理量は、全学の廃液貯留量調査結果に基づいて、無機廃液管理小委員会で決められるが、小部局にも配慮してできるだけ貯留廃液を減らすようにしたいと考えている。

廃液量とは別に、1 年間に処理した量を元素別に示したものが図 2 である（使用した薬品分は除く）。

サンプル分析から算出した値と処理時に混合廃液を採取して分析した値を比較して示している。処理時分析のグラフの方には数値を付している。凡例中にある ICP-OES、AA はそれぞれ ICP 発光分光分析、原子吸光分析のことである。異なった情報源から算出した 1 年間分の処理元素量であるが、全体的には特に一方の算出法に偏った傾向は見られない。ただし、As については高濃度のカコジル酸の形態で搬入された廃液について、分解処理実験用として使用したため、サンプル分析の量に比較して処理時分析量がかなり低くなっている。一方、これまでと同様 Fe については処理時分析による算出量の方が大きい。ミニプラント試験後のスラッジや脱水機の枠板の洗浄液に含まれるスラッジを処理時に廃液に加えているためと思われる。一般重金属系廃液の処理では、サンプル分析の結果に基づいて最適な廃液の組み合わせを考えグループ分けを行うことから、提出する試料はできるだけ母体を代表するように採取する必要がある。

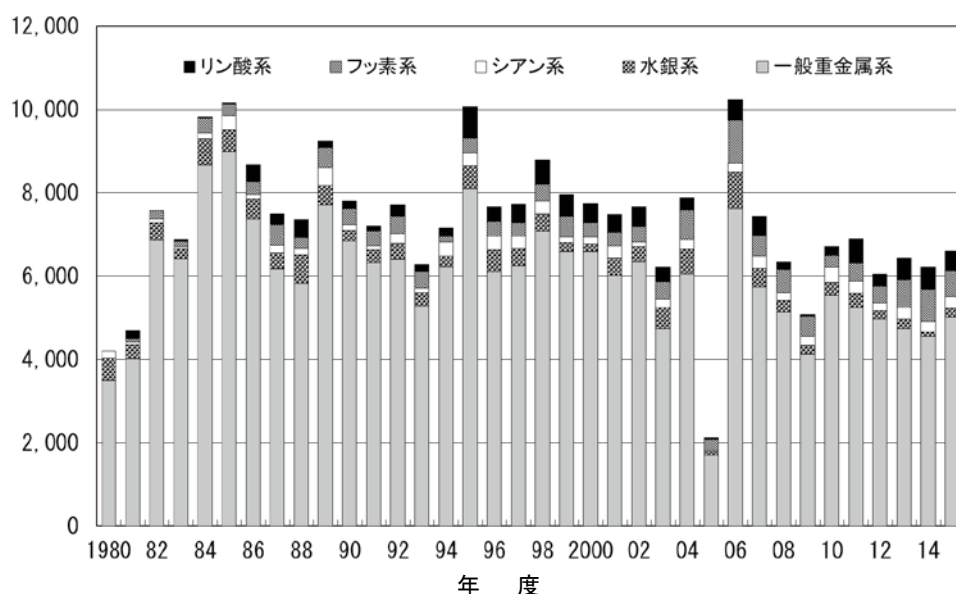


図 1 無機廃液の年度別処理量

表 1 無機廃液部局別処理実績（2015 年度）

（ L ）

地 区	部 局	一般重金属系	水銀系	シアン系	フッ素系	リン酸系	合 計
理学部	理学研究科	400.0	0.0	20.0	0.0	0.0	420.0
	生態学研究センター	46.0	31.0	0.0	0.0	0.0	77.0
	生命科学研究科	40.0	0.0	20.0	0.0	0.0	60.0
病院	病院	392.0	0.0	0.0	0.0	0.0	392.0
病院西地区	再生医科学研究所	43.0	0.0	10.0	12.0	0.0	65.0
薬学部	薬学研究科	47.0	0.0	20.0	0.0	0.0	67.0
工学部	工学研究科	1,727.0	120.0	20.0	510.0	200.0	2,577.0
	エネルギー科学研究科	140.0	0.0	0.0	0.0	40.0	180.0
	地球環境学堂	140.0	0.0	0.0	0.0	0.0	140.0
農学部	農学研究科(含宇治地区)	1,048.0	30.0	113.0	80.0	80.0	1,351.0
	フィールド科学教育研究センター	80.0	0.0	60.0	0.0	0.0	140.0
総合人間学部	人間・環境学研究科	120.0	10.0	0.0	0.0	0.0	130.0
	国際高等教育院	380.0	2.0	0.0	0.0	0.0	382.0
物質・細胞統合システム拠点	物質・細胞統合システム拠点	128.0	0.0	0.0	6.5	60.0	194.5
環境科学センター	原子炉実験所	83.0	0.0	0.0	0.0	10.0	93.0
	霊長類研究所	150.0	0.0	0.0	0.0	10.0	160.0
	ナノテクノロジーハブ拠点	54.0	0.0	0.0	18.0	0.0	72.0
	アジアアフリカ研究センター	1.9	0.0	0.0	4.2	5.7	11.8
	iPS 研究所	3.0	0.4	0.0	0.0	0.0	3.4
	環境科学センター	0.0	7.5	20.0	0.0	60.0	87.5
合 計		5,022.9	200.9	283.0	630.7	465.7	6,603.2

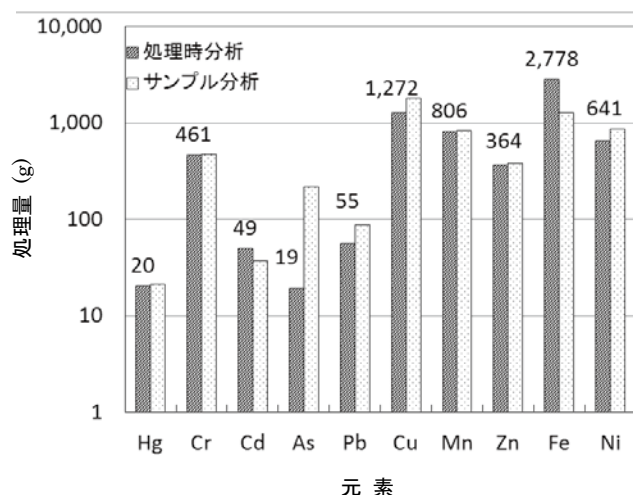


図2 KMSで1年間に処理された主な元素の量（2015年度）

ーサンプル分析と処理時分析の比較ー

b. 部局別利用者数

表2に2015年度の地区別ミニプラント利用者数を示す。上述したように、地区とは処理計画を効率よく実施するための便宜上のグループであり複数部局を含んでいる。京都大学の廃液処理の理念である原点処理・排出者責任の考え方をよく理解し、排出者は日常の適正な廃液管理を心がけるとともに、スケールダウンしているとはいえ、本プラントと同一原理で処理を行うミニプラント試験にも積極的に参加し、処理について理解を深めてほしい。ミニプラント試験は、複数の講座・教室あるいは部局の利用者といっしょに行うので、他の方の迷惑にならないようくれぐれも時間厳守をお願いする。2006年度からは桂地区にもミニプラントが設置され利用されている。2015年度の延べ利用者数は189人であった。

表 2 地区別ミニプラント利用者数 (2015 年度)

地 区	実 施 月					合 計
	5 月	7 月	9 月	11 月	12 月	
工学部	0	27(15)	29(13)	25(15)	27(13)	108(56)
農学部	23	0	0	0	17	40
理学部	6	0	0	5	0	11
宇治地区	0	0	0	0	0	0
総合人間学部地区	0	0	0	10	0	10
薬学部	2	0	0	1	0	3
病院西地区	0	2	0	1	0	3
病院	0	0	0	0	4	4
医学部	0	0	0	0	0	0
物質・細胞統合システム拠点	0	5	0	0	0	5
環境科学センター	0	5	0	0	0	5
合 計	31	39	29	42	48	189

※工学部地区 () の数字は桂で行った分

c. 使用薬品等とスラッジの発生・搬出状況

表 3 は 2015 年度の処理に使用した薬品と光熱水量を、表 4 は発生したスラッジ等に関するデータを示している。表 3 の各項目で示される薬品等が、どの処理に使用されたかを使用対象として記号 M, Hg, CN, P, F で表し、対応する処理を注釈を付けて表の下に示した。表 4 中の数字は、2015 年度に発生・搬出したスラッジ等の量であるが、搬出の欄の () 内の数字は特別管理産業廃棄物の量を示している。搬出するスラッジが特別管理産業廃棄物に該当するかどうかは、「廃棄物の処理および清掃に関する法律」に基づいて行う溶出試験で、基準を超えた項目があるかどうかで決まる。項目には、Cd、Pb、全水銀、有機水銀、As 等があるが、搬出スラッジが特別管理産業廃棄物になる原因のほとんどは、全水銀が基準を超えたためである。水銀が検出されたスラッジについては、有害汚泥として北海道の野村興産（株）イトムカ鉱業所に委託処理をしている。特別管理産業廃棄物は、取り扱いに厳しい基準が設けられ、処理のコストもかかる。廃液は事前にサンプル検査をしているが、事前検査では精度より迅速性を優先した分析を行うので、水銀のような基準値が低いものはどうしても完全にはチェックできない。一般重金属系廃液中に混入してフェライト化処理後に検出された処理水中の水銀は、専用のキレート樹脂で吸着除去することができるが、スラッジに入り込んでしまった水銀は除去できない。発生源で厳しく分別貯留していただくようお願いする。

表 3 KMS 処理における使用薬品・光熱水量等 (2015 年度)

項 目	使 用 量		使 用 対 象				
			M	Hg	CN	P	F
苛性ソーダ (24%)	4,759	L	○	○	○	○	○
苛性ソーダ (フレーク)	82	kg				○	○
硫酸 (10%)	251	L	○	○	○		
硫酸 (98%)	20	L	○	○			
硫酸第 1 鉄	4,000	kg	○				
過マンガン酸カリウム (粉末)	20	kg	○	○			
塩酸ヒドロキシルアミン (5%)	16	L		○			
オトリール S (重金属除去剤)	3	L	○				
消泡剤	2	L	○		○		
塩化カルシウム	408	kg				○	○
次亜塩素酸ソーダ	176	L			○		
硫酸ばんど	20	kg					○
高分子凝集剤 (0.1%)	390	L				○	○
電気 (動力)	3,596	kwh	○	○	○	○	○
都市ガス	719	m³	○	○			
上水	216	m³	○	○	○	○	○

M 一般重金属系 (フェライト化処理)
Hg 水銀系 (酸化分解・キレート樹脂吸着処理)
CN シアン系 (アルカリ塩素処理 + 紫外線・オゾン分解処理)
F, P フッ素・リン酸系 (石灰化処理)

表 4 KMS におけるスラッジ等発生・搬出状況 (2015 年度分)

スラッジ種類	発生量 (kg)	搬出量 (kg)
フェライトスラッジ	1,842	2723(673)
フッ素・リン酸系スラッジ	707	(1,477)

※ () 内は特別管理産業廃棄物として搬出した分

(2) 搬入廃液の性状

a. 廃液中の元素等の濃度について

表 5 は、KMS で 1 年間に処理された無機廃液中の主な元素等の平均濃度を過去 5 年間にわたり区分別に表わしたものである。濃度は、事前に排出者から提出されたサンプルを蛍光 X 線分析法で測定して求めたものである（CN,F は別法による）。2011 年度はリン酸系廃液中の平均リン酸濃度が 100,000mg/L を超えたり、2012 年度ではフッ素系の平均フッ素濃度がほぼ 70,000mg/L とかなり高濃度で搬入されている。特に高濃度かつ低い pH のフッ素系廃液はフッ化水素が発生し危険なので、pH をできるだけ中性付近まで上げておくとともに、高濃度にならないように貯留しておくことが必要である。

b. ミニプラントの結果について

環境科学センターでは、廃液サンプルの分析に加え、ミニプラント試験を行うことでより詳細に廃液の性状を把握し、本処理を適正に行うように努めている。表 6 はミニプラント試験結果を表しており、試験された廃液を飽和磁化の大ききでランク分けしてある。ランクが※の廃液は 10 倍を超える希釈倍率で試験したものまたは著しく磁性の低い 40 (emu/g) 以下の廃液

である。通常試験は、廃液 100mL を水で 10 倍希釈して 1L で行うが、生成スラッジの磁性が著しく低い評価の場合、再度希釈倍率を上げて（20～50 倍程度）試験する。スラッジの有効利用の可能性や重金属類の溶出を考慮して望ましいとされる飽和磁化 60 (emu/g) 以上あった廃液の割合は全試験廃液中 84%（容量ベース）であった。

利用者は、◎○△等で評価された試験結果に基づいて処理費を負担することになる（×の場合は再試験）。評価と元素濃度の関係について、2015 年度の結果を示したのが図 3 である。Cr の濃度が高いと評価が低くなる（×△）傾向にある。また、◎と○の比較でもわかるように、必ずしも磁性を下げる原因は元素濃度だけではない。元素の種類、有機物やリン酸など他の要因も影響する。

本処理では、搬入された個々の廃液（一般重金属系廃液）にこれらの磁性の評価情報も加えてグループ分けし、フェライト化処理が円滑に行えるようきめ細かく対応している。

なお、工学部附属環境安全衛生センターにミニプラントおよび蛍光エックス線分析装置が設置されており、桂地区の方は 2006 年度から廃液サンプルの分析およびミニプラント試験は当該センターで行っている。

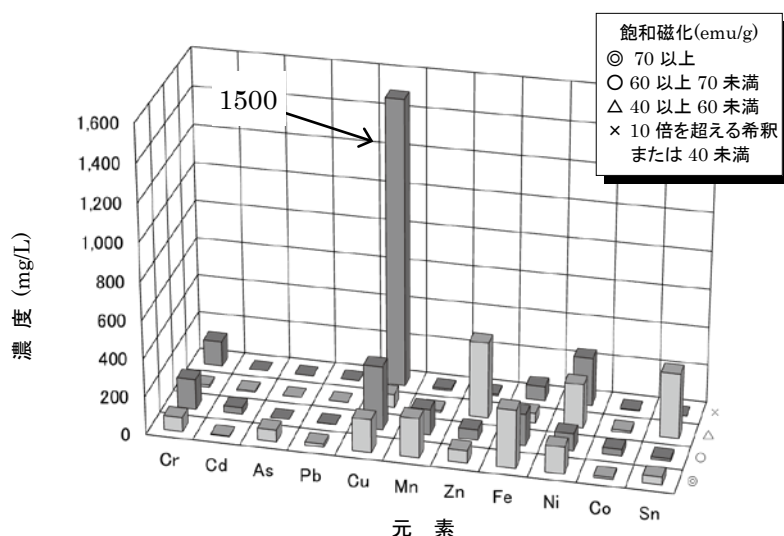


図 3 廃液中の元素別平均濃度とミニプラント試験結果(2015 年度)

表 5 KMS で処理された無機廃液中の主な元素等の年度別平均濃度 (mg/L)

一般重金属系

年度	処理量	Hg	Cr	Cd	As	Pb	Cu	Mn	Zn	Fe	Ni	Co	Sn	PO4
2011	5,240.9	0	89	27	2	32	360	45	180	280	71	12	120	500
2012	4,972.0	0	52	62	2	28	430	97	320	300	170	130	80	150
2013	4,741.0	0	82	9	1	19	560	120	360	1000	140	58	44	300
2014	4,557.8	0	45	5	0	12	1000	63	570	1200	220	9	12	310
2015	5,022.9	0	90	7	42	11	353	160	67	240	146	12	41	297

水銀系

年度	処理量	Hg	Cr	Cd	As	Pb	Cu	Mn	Zn	Fe	Ni	Co	Sn	PO4
2011	351.7	680	72	8	0	2	24	410	2300	14	4	7	320	2,500
2012	195.2	1100	150	1	1	3	22	7	310	33	1	0	200	170
2013	244.0	740	120	0	2	4	42	43	33	26	3	6	6	2,000
2014	110.0	250	6	0	0	0	4	4	25	68	2	0	7	5,200
2015	200.9	103	39	1	14	152	94	58	54	67	63	8	1	991

リン酸系

年度	処理量	Hg	Cr	Cd	As	Pb	Cu	Mn	Zn	Fe	Ni	Co	Sn	PO4
2011	578.0	0	2	21	0	2	9	20	90	60	30	6	340	130,000
2012	285.0	0	7	18	0	0	450	2	5	17	110	2	2	77,000
2013	522.0	0	3	2	0	1	1	9	45	2	1	7	0	46,000
2014	537.0	0	20	0	1	6	19	7	92	16	10	0	0	43,000
2015	465.7	0	2	3	0	0	2	3	5	12	194	21	3	27,305

シアン系

年度	処理量	Hg	Cr	Cd	As	Pb	Cu	Mn	Zn	Fe	Ni	Co	Sn	PO4	CN
2011	293.5	0	13	0	0	0	19	0	1	190	12	1	0	4500	520
2012	189.2	0	3	6	0	0	7	0	19	620	0	0	0	310	960
2013	273.0	0	1	0	0	0	15	5	3	150	3	0	0	0	79
2014	240.4	0	0	4	1	0	23	2	4	40	0	0	0	58	720
2015	283.0	0	0	0	0	0	10	3	59	51	47	4	0	261	820

フッ素系

年度	処理量	Hg	Cr	Cd	As	Pb	Cu	Mn	Zn	Fe	Ni	Co	Sn	PO4	F
2011	423.0	18	7	0	4	3	34	2	61	31	18	0	6	460	16,000
2012	399.0	0	6	2	0	7	0	0	15	13	0	1	82	310	69,000
2013	660.0	0	10	0	2	5	12	18	23	35	15	8	120	950	44,000
2014	771.5	0	10	0	0	15	11	170	54	210	7	3	0	650	33,000
2015	630.7	0	6	0	0	0	1	2	17	33	0	0	0	54	54,000

表 6 ミニプラント試験結果 (2015 年度)

飽和磁化 (emu/g)	評価	容 量 (L)	比 率 容量%	平 均 濃 度 (mg/L)											試験数 (バッチ)
				Cr	Cd	As	Pb	Cu	Mn	Zn	Fe	Ni	Co	Sn	
※	×	614	12.2	132	0	0	0	1501	8	7	74	252	3	0	18
40~60	△	173	3.4	11	7	0	0	68	11	396	49	230	11	339	8
60~70	○	792	15.8	157	34	0	1	332	134	54	163	88	34	14	26
70 以上	◎	3,444	68.6	74	3	62	16	172	206	65	305	140	9	40	77

※ 10 倍を超える希釈倍率で試験した廃液が飽和磁化が 40(emu/g)未満の廃液

c. 有機物の影響について

図 4 は、フェライト化処理における再処理率（処理回数に対する、処理水が排水基準値を超えた回数の割合）と処理前の廃液の COD 値（化学的酸素要求量）の年度平均の推移の関係である。再処理率と廃液の COD に比較的關係があることがわかる。1994 年度では再処理率が 90%に達した。10 回のうち 1 回しかフェライト化処理がスムーズにできず何らかの再処理を行ったことになる（例えば活性炭塔の通水）。排水基準を超えた主な項目は Cd、Cu 等であり、この原因は主としてアンモニアや有機物による影響と考えられる。COD 値が高いことはこれらの金属を含む有機金属化合物の存在やこれらの金属と廃液中の有機物との錯体生成の可能性を示唆している。2014 年 12 月に水質汚濁防止法が改正され、本学に適用されるカドミウムの排水基準が 0.05mg/L から 0.03mg/L に強化されたことも踏まえ（前号に記載）有機物の混入は必要最小限に押さえるように心がけてほしい。2000 年度から 2005 年度ころまでは、廃液の COD が確実に減少しており、それに伴い再処理

率も低下してきていたが、2006 年度は 70%と急上昇した。

原因は有機物の影響ではなく、多量のフッ素が一般重金属系廃液に混入したためであった。このため、既号（No.22）に記したが、ミニプラントの試験後にフッ素分析用のパックテストを行うことでフッ素を多量に含んだ一般重金属系廃液の搬入を防止することにした。この結果、フッ素混入の廃液は事前にチェックでき改善された。ここ数年は COD についてはあまり減少がみられないものの、再処理率は 20%まで低下していた。しかし 2013 年度に金属水銀混入の影響で再び増加した。センターでは、有機物のチェックのため、一般重金属系廃液を対象に TOC（全有機体炭素）を測定している。表 7 は、2000 年からの一般重金属系廃液の部局別 TOC 測定結果を示している。部局により液量および試料数にかなりの差があるため、そのまま比較することには無理があるが、工学研究科や農学研究科、理学研究科などの大口利用部局に関しては、データが蓄積されてある程度平均化されてきており、有機物混入程度の実態を示していると思われる。

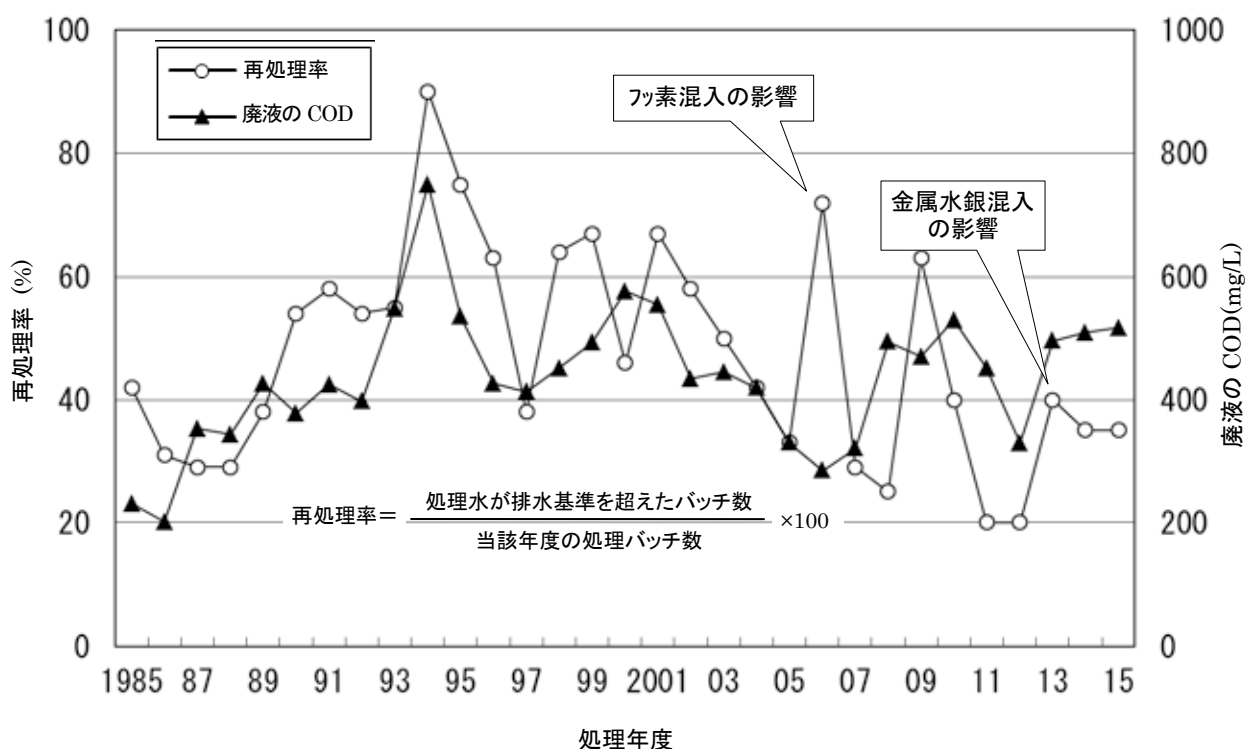


図 4 フェライト化処理における再処理率と廃液の COD の年度変化

表 7 一般重金属廃液中の TOC（全有機体炭素 mg/L）測定結果

2000 年 1 月～2016 年 3 月

部 局	TOC(平均)	TOC 最大	液量(L)	サンプル数
薬学研究科	19,000	76,000	1,254	37
化学研究所	19,000	180,000	2,713	87
エネルギー理工学研究所	19,000	110,000	544	19
病院	15,000	250,000	3,132	58
工学研究科	14,000	250,000	27,025	654
再生医科学研究所	13,000	57,000	50	4
保健学科・医療短期大学・人間健康科学	10,000	59,000	828	32
医学研究科	9,600	45,000	385	13
霊長類研究所	9,200	310,000	648	19
理学研究科	8,900	110,000	6,744	134
人間・環境学研究科	6,900	47,000	2,374	59
物質-細胞統合システム拠点	6,300	6,300	100	1
生命科学研究科	5,800	19,000	325	13
エネルギー科学研究科	5,400	97,000	4,776	88
地球環境学堂	4,700	35,000	1,400	24
生存圏研究所	4,200	46,000	1,049	19
フィールド科学研究科	4,200	8,000	1,000	15
ベンチャービジネスラボラトリー	4,000	12,000	240	9
生態学研究センター	2,700	21,000	2,154	52
原子炉実験所	2,500	18,000	250	7
農学研究科	1,700	170,000	10,695	190
総合人間・教育推進部・学務部・国際高等教育院	1,100	20,000	10,721	56
防災研究所	420	520	82	2
その他(環境科学センター、博物館、アジアアフリカ、ナノハブ等)	4,800	16,000	432	13
部 局 合 計	8,700	310,000	78,920	1,605

(3) KMS を利用する

貯留している実験廃液を処理したいけれど、どうすればよいかわからない人のために、当センターの廃液処理装置（KMS）の利用方法について概説します。KMS は、無機系廃液を処理するための装置で、手続き方法は次の通りです。

(ア) KMS の利用は、利用者が属する部局の責任において当該部局の指導員の指導のもとに行います。従って、指導員不在の部局は原則として装置の利用はできません。指導員は、当センターで実施している講習を受け、本処理装置の利用に関して一定の知識を有するとセンターの長が認めた教員または技術職員のうち、利用部局の長によって命ぜられた者です。

(イ) KMS の利用を希望する方は、提出用と保存用の 2 枚の利用申込カード（表 1 参照）に所定事項を記入し、提出用を所属部局の KMS 管理小委員会委員に提出します(図 1 の(a))。

(ウ) 各部局の KMS 管理小委員会委員は、あらかじめ当委員会で協議して定めた装置利用日程計画に従って処理実施計画を作成し、これを利用者および環境科学センターに通知します(図 1 の(b) (c))。

(エ) 利用者は、廃液を搬入する前にあらかじめ母体からサンプルを採取して環境科学センター

に持ち込みます。センターでは、分析を行って利用申し込みカードに記載された貯留区分に適合している廃液であるかを確認します(図 1 の(d))。

(オ) 利用者は、上記の実施計画書に定められた日時および廃液の種類と量に限って本装置を利用することになります。利用者は廃液を搬入し、指導員の指示に基づいて、ミニプラント（本装置と同原理で規模を縮小したもの）での試験を行います(図 1 の(e) (f))。ただし、ミニプラント試験を行うのは一般重金属系の廃液であり、水銀系等他の廃液については行いません。

(カ) 空廃液容器の返却は、後日、利用記録記入後になります(図 1 の(g) (h))。

(キ) 最後に利用負担金がセンターに移算されて手続きは完了します(図 1 の(i))。なお、さらに詳細を知りたい方や疑問のある方は、センターまでお問い合わせ下さい。

KMS 利用申込カード

保存用（提出用）

平成 年 月 日

部局名

整理番号

廃液系別 Hg, CN, P, F, M（該当するものすべて○印で囲む） 貯留区分（ ）

廃液量 L pH 容器番号

① 有機物の有無（EDTA などのキレート剤も含む）

☐ 0% ☐ 0 ～ 0.1% ☐ 0.1% 以上

（内容物）

② リン酸の有無 ☐ 0% ☐ 0 ～ 0.1% ☐ 0.1% 以上

③ 珪酸の有無 ☐ 0% ☐ 0 ～ 200ppm ☐ 200ppm 以上

④ アンモニアの有無 ☐ 0% ☐ 0 ～ 0.1% ☐ 0.1% 以上

⑤ 廃液区分 Hg の有無 ☐ 無機水銀 ☐ 有機水銀（塩化物の混入・☐ 有 ☐ 無）

⑥ 1,4-ジオキサンの有無 ☐ 有 ☐ 無（無の場合は、⑦に回答してください。）

⑦ 研究室で 1,4-ジオキサンを ☐ 使用している ☐ 使用していない

⑧ 主たる内容物	濃度 mg/L（金属や CN ⁻ として）

○特記すべき事項

所 属

申込責任者（職名：教員） ㊟

連絡先電話番号（ ）

指導員（職名） ㊟

連絡先電話番号（ ）

利用者（職名）

連絡先電話番号（ ）

京都大学環境安全保健機構

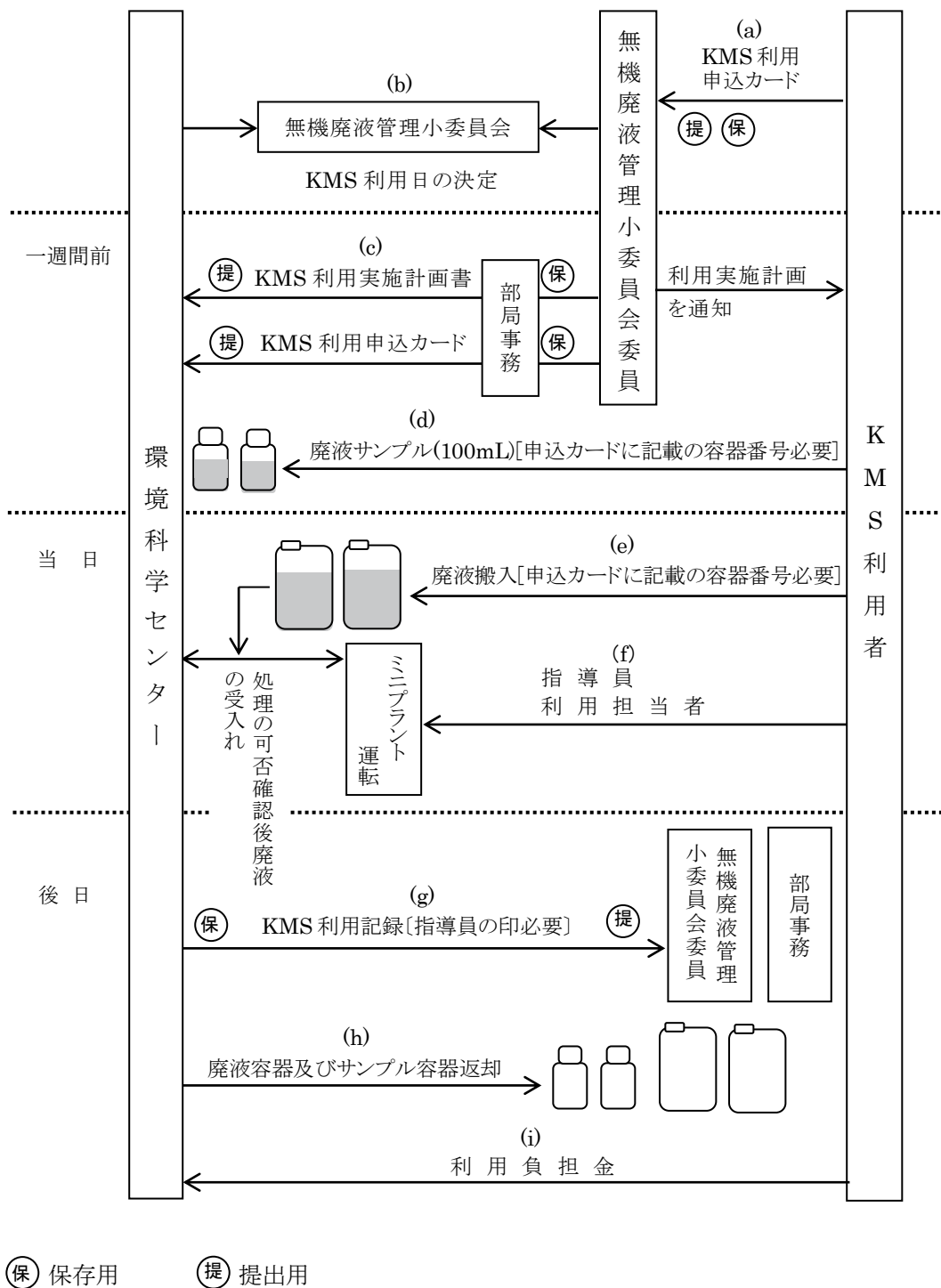


図1 KMS利用手続き